

716i - 4532  
DIALOG(R)File,350:Da...ent World Pat.  
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001392191 WPI Acc No: 75-41885W/25

XRAM Acc No: C75-W41885

**Mono and polyisocyanates prepn. - by nucleophilic substitution of org. halides with a cyanate**

Index Terms: CYANATE HALIDE ISOCYANATE MONO NUCLEOPHILE ORGANIC POLY PREPARATION SUBSTITUTE

Patent Assignee: (SEIS ) SEISAN KAIHATSU KAGAKU

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 50036424	A	750405	7525 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 7389090 (730808)

Abstract (Basic): Mono and polyisocyanate are prepd. by nucleophilic substn. of org. halides having CH<sub>2</sub>X or CHX (X = halogen) with MCNO (M = metal) in the presence of a N cpd. in which no H is attached to the N, and a hydroxy cpd. in which OH is attached to C having no. H. In an example to a stirred mixt. of HCONMe<sub>2</sub>, pyridine, PhOH, KCNO, and NaCNO (900, 79, 94, 81 and 65 resp) was fed 190g MeBr at 100 degrees in 3 hrs. to give 85% MeNCO. With MeCl or MeI in place of MeBr, the yield was 82 or 75% With N-methylpyrrolidone in place of HCONMe<sub>2</sub>, 90% MeNCO was obtained. Without PhOH, iMe<sub>3</sub> isocyanurate was obtd. instead of MeNCO. Among 27 mole MeNCO similarly prepd. were allyl, dodecyl, sec-Bu, cyclohexyl isocyanates. Cyclopentyl, benzyl, neopentyl, EtOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCO, Et and Bu isocyanates were prepd. Diisocyanates OCNANCO were also prepd. (where A is (CH<sub>2</sub>)<sub>3-6</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>H<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)CH<sub>2</sub>, bis(isocyanatomethyl)naphthalene, CH<sub>2</sub>CH:CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C:CCH<sub>2</sub>, durylene, CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). A polyisocyanate is prepd. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>(NCO)<sub>3</sub>.

File Segment: CPI



⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 50-36424

⑬公開日 昭50.(1975) 4. 5

⑭特願昭 48-89090

⑮出願日 昭48.(1973) 8. 8

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6227 43

⑯日本分類

15 B8

⑰Int.Cl<sup>2</sup>

C07C118/00

特許庁長官 殿

①発明の名称

イソシアン酸エステルの新造法

②発明者

大阪府阿倍区南船場3丁目1の4-205

野 加 正 秋 (他1名)

③特許出願人

京都市左京区下鴨森本町

(特) 野加正秋 生産用特許事務所

代表者 野 加 正 秋

万 式 (印)

出 発 点

①発明の名称

イソシアン酸エステルの新造法

②発明の目的

窒素原子と酸素原子が結合していない窒素の amino 基含有化合物と水素基の結合している酸素原子に水素原子が結合していない窒素の窒素含有化合物の存在下に於いてハロゲンメチレン基またはハロゲンメチル基を含むハロゲン化合物とシアン酸塩とを反応させることを特徴とするイソシアン酸エステルの新造法。

③発明の詳細なる説明

本発明は、イソシアン酸エステルの新規なる製造法に関するもので、本発明の目的とするところは、ポリウレタン、ポリ炭素、カルバミン酸エステル、窒素系、窒素化合物を原料として、合成分子工業、有機化学工業、農薬工業、化学工業その他の産業において用途に広いイソシアン酸エステルを容易に且つ経済的に生産

せんとするものである。

本発明者は、永年におたりイソシアン酸エステルの新造法を行つてきたのであり、とくに有機ハロゲン化合物とシアン酸塩とを原料とする上記化合物の合成法は、本発明者らによつて初めて学界ならびに工業界に知られたものである。近年、本発明者らの方を基とする部分的な改良がなされてはいるが、いまだ本発明者らのそれとては存在しないものばかりである。本発明者の本発明の方法は、特公昭35-1546号、特公昭35-17090号、特公昭36-3985号、特公昭36-4372号、特公昭37-3139号、特公昭38-1986号に開示されており、その後もこの改良の方をなされてきている。

本発明者らは、上記の技術が種々に加えて更に強力な研究をなされたが、今後更に注目すべきイソシアン酸エステルの新造法を求め、本発明者の研究の歴史に絶頂花を添える事に成功したのである。

すなわち、本発明者らは窒素原子に水素原子が結合していない窒素の amino 基含有化合物と水素基の結合

している炭素原子に水素原子が結合していない構造の水素基含有化合物の存在下においてハロゲンメチレン基またはハロゲンメチル基を含む有機ハロゲン化合物とシアン酸塩とを反応させるときには、極めて容易に目的とするイソシアン酸エステルを製造できることを発明したのである。

炭素原子に水素原子が結合していない構造のアミノ基含有化合物とは、第3級アミン類、N、N-ジ置換アシルアミド類、N-置換シアシルイミド類、N、N-ジ置換スルホニルアミド類、N、N-ジ置換ホスホルアミド類、N-置換炭酸アシルアミド類、N、N、N、N'-テトラ置換尿素類、N、N、N、N'-置換チオ尿素類、N、N-ジ置換カルバミン酸エステル類、シアメル酸トリエステル類、イソシアメル酸トリエステル類、その他のN-置換された構造の諸置換化合物類の単独あるいはこれらの2種以上の混合物を指す。これらの中で代表的な化合物名を示すと、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメ

チルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジエチルプロピルアミン、メチルジプロピルアミン、エチルジプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、メチルジブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジエチルペンチルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジメチルトルイジン、ジエチルトルイジン、ジメチルキシリジン、ジエチルキシリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-プロピルモルホリン、N-ブチルモルホリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-プロピルピペリジン、N-ブチルピペリジン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラメチルヒドラジン、ヒラジン、ピコリン、コリジン、アルタヒドコリジン、キノリン、イソキノリン、N-メチルカルバゾール、N、N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N-メチルピロール、1-メチルピラゾール、1-メチルイミダゾール、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセ

トアミド、ジエチルアセトアミド、ジメチルプロピオンアミド、ジエチルプロピオンアミド、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N、N-ジメチルベンズアミド、N、N-ジエチルベンズアミド、N、N-ジメチルトルアミド、N、N-ジエチルトルアミド、N-メチルジアセトイミド、N-メチルサクシンイミド、N-メチルマレイミド、N-メチルフタロイミド、N、N-ジメチルベンゼンスルホアミド、N、N-ジメチルトルエンスルホアミド、ヘキサメチルホスホアミド、テトラメチルオキサミド、テトラメチルサクシニアミド、テトラメチルグルタロアミド、テトラメチルアジバミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、テトラメチル尿素、テトラメチルチオ尿素、N、N-ジメチルカルバミン酸メチル、N、N-ジメチルカルバミン酸エチル、トリメチルシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリプロピルシアヌレート、トリアミルシアヌレート、トリブチルシアヌレート、トリメチルイソシアヌレート、トリエチルイソシアヌレ-

ート、トリプロピルイソシアヌレート、トリアミルイソシアヌレート、トリブチルイソシアヌレート、トリアミルイソシアヌレート、トリヘキシルイソシアヌレート、N、N'-ジメチルバルビタール酸、N、N'-ジエチルバルビタール酸、パラバン酸ジメチル、パラバン酸ジエチル、パラバン酸ジブチル、N、N'-ジメチルエチレンジアミン、ジメチルシアナミド、N、N'-ジエチルエチレンジアミン、N-メチルブチロラクタム、N-メチルバレロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-メチルオキサゾリドンなどがある。なお、これらの各群中、R-、sec-、tert-、C-、E-、P-等の区別はつけなかつたが、勿論これらは全て含まれるものである。

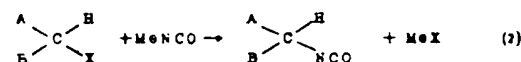
炭素原子に水素原子が結合していない構造の水素基含有化合物とは、第3級アルコール類、フェノール類、バルビタール酸類、アロキサン類、ヒドロキシワッセル酸、シアン酸類、シアメル酸類、シアメル酸類、ヒドロキシプリン類、その他ジオキシインドール類などの置換あるいは2種以上の混合物である。これらの中で代表的な化合物名を示す



ネオペンチルクロリド、ポリオールエーテルの塩素化物、石油系炭化水素塩素化物、パラフィンワックス塩素化物、低分子量オレフィン重合体塩素化物、コールタールナフサ塩素化物、フェノールエチレンオキシド附加物の塩素化物、アルコールエチレンオキシド附加物の塩素化物、フェノールプロピレンオキシド附加物の塩素化物、アルコールプロピレンオキシド附加物の塩素化物、プロパルギルクロリド、1,4-ジクロルブタン-2、1,4-ジクロルブタン-2、エチレンクロルヒドリシモノアルキルエーテル、プロピレンクロルヒドリシモノアルキルエーテル、ブチレンクロルヒドリシモノアルキルエーテル、塩素化アセトン、塩素化メチルエチルケトン、塩素化ジエチルケトン、塩素化アセトフェノン、塩素化プロピオフェノン、クロルメチル化ビフェニル、クロルメチル化ジフェニルエーテル、クロルメチル化ビフェニルエーテル、ビスフェノールAエチレンオキシド附加物の塩素化物、ビスフェノールA還元物の塩素化物、ビスフェノールA還元物エチレンオキシド附加物の塩素化物、エポキシ化合物の塩

素化物、塩素化アルベン、塩素化脂肪族エステル等のごとく活性水素原子（第1級アルコール、第2級アルコールの水酸基の水素のごとくイソシアン酸エステルと反応する水素原子）を含まないもの、および塩素化のごとくカルボニル基に直接塩素原子が結合しているものは外の有機ハロゲン化合物が本発明に適用できるものである。なおこれらの名称中m-, o-o-, 1-o-, o-, p-, p-, p-等の区別はつけなかつたが、勿論これらは全て含まれるものである。

本発明の基本となる反応はつきの(2)式のごとくである。



(2)式においてM・NCOはシアン酸塩を表わし、反応生成物の左側はイソシアン酸エステルを、右側はハロゲン化合物をあらわす。

この(2)式に示される反応は、有機ハロゲン化合物とシアン酸塩との求核的置換反応であり、形式的にはハロゲン原子1個に対しシアン酸塩1モルが必要であるが

通常シアン酸塩の使用量は1モル以上が必要であり、有機ハロゲン化合物を原料とする場合にはそれに応じた量のシアン酸塩が必要であることはいうまでもない。シアン酸塩とは、シアン酸ナトリウム、シアン酸リチウム、シアン酸アンモニウム、シアン酸カリウム、シアン酸カルシウム、シアン酸バリウム、シアン酸ストロンチウム、シアン酸マグネシウム、シアン酸亜鉛、シアン酸銅、シアン酸鉄、シアン酸水銀、シアン酸カドミウム、シアン酸鉛等の単独あるいは2種以上の混合物を指し、工業的に必要なものはシアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸カルシウム、シアン酸バリウムである。これらのシアン酸塩は、純度のよい工業用品位のもので、純度がやや低い工業用品位のもので用いられるものでも、本発明においてよく利用されるものは純度が70%以上とくに好ましくは80%以上のもので、出来るだけ水分、酸素、アンモニウムを含んでいないものが好ましい。シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウムに含まれている不純物は、多くの場合、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムであり、

これらの混在は二三の工夫を行なうことにより本発明の方法に特に害を及ぼさないものである。すなわち、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等はシアン酸アルカリの精製によつて除去することもできるし、またシアン酸アルカリの使用にあつて可溶性のアルカリ土類酸塩とかシアン酸アルカリ土類金属を若干量共存させて使用せるとか、鉄あるいは銅などの不純物を少量添加するとかの工夫により不純物の反応に及ぼす影響を可及的に防除することができる。

炭素原子に水素原子が結合していない構造のアミン含有化合物は(2)式の反応を促進する置換反応触媒または置換反応媒介として非常に適切なものであるが一方これは種々の副反応たとえは有機ハロゲン化合物の分解、反応によつて生成したイソシアン酸エステルの重合等をも促進する化合物であり、本発明者らはこれらの欠点を解決するため種々研究を行なつた結果、水酸基の結合している炭素原子に水素原子が結合していない構造の水酸基含有化合物を上記アミノ基含有化合物と共存させることによつて、本発明の目的

る反応を、副反応を抑制しつつ円滑に進行せしめうることを知つたのである。本発明の方法に関する詳細の説明を簡明ならしめることは現在の化学的知識のためよりして困難ではあるが、本発明者らは多数の実験によつて本発明の方法のすぐれていることを究明し、それだ河人もなし研なかつた成功を告げたのである。

本発明にいうアミノ基含有化合物と水酸基含有化合物との共存させる割合は、アミノ基含有化合物1モルに対し水酸基含有化合物0.1～1モルの範囲であり、これらの両者が互に混合していても混合し合わなくても差支えがなく、またそれらを反応液中に共存させる方法は両者を同時に加えてもよいし、いずれか一方を先に加え多方を後に加えてもよい。このようにして得られるアミノ基含有化合物と水酸基含有化合物との混合物は、通常有機ハロゲン化合物の0.1～10倍量使用される。

操作方法の一端を示せば反応容器内に上記混合物の所定量ならびにシアン酸塩の必要量を入れておき、これを所定の温度たとえ30～200℃とくに好ましく

は70～170℃に加熱して攪拌しつつ有機ハロゲン化合物を添加するが如きである。もつとも上記混合物、シアン酸塩、有機ハロゲン化合物の加える順序は同時でもよく、いずれかど前後して加えられてもよい。本発明の反応は、外観上不均一系の反応で、相伏反応、液状相反応あるいはペースト状相反応のいずれかの形態をとり、反応温度は30～200℃、反応時間は四分方式であれば0.1～10時間の程度であり、反応終了後すれば反応混合物を冷却して、まず不溶解成分を除去するか、イソシアン酸エステルを濃縮するか、アミノ基含有化合物あるいは水酸基含有化合物もしくはこれらの両者を回収するか等のいずれかの方法を実施して行ない、目的とするイソシアン酸エステルを効果的に取得するようにする。イソシアン酸エステルは水に対して親液で蒸気揮発性を容易に形成するので、合成反応系ならびにこれの分離、精製操作中は可及的に吸着しないよう水分を乾燥が好適であり、また反応もろいのでこれに凝縮しないよう注意すべきである。

本発明の方法は、このような注意さえすれば特殊な

装置を必要とすることなく、通常の化学反応装置を用いて回分式あるいは連続式のいずれの方法によつても容易に実施されるものである。そして、イソシアン酸エステルの分離、精製には通常蒸留法あるいは再結晶法等が採用され、純化されて各種の用途に供されるものである。また、分子量の比較的大きいイソシアン酸エステルとかジイソシアン酸エステル、トリイソシアン酸エステルの一部イソシアン酸基をとくに集合させた形のイソシアヌレート環を有するポリイソシアン酸エステルは、多くの場合粘質な液体、塊状、ワックス状、半固体もしくは樹脂状として得られ、これらには蒸留法あるいは再結晶法等が容易に適用し得ない場合も多い。このような場合には、抽出法、濃縮法、沈沈法、過心分離法等によつてイソシアン酸エステルの純度を高める方法が採用される。

本発明の方法の特長の一つは、直接的にイソシアン酸エステルを取得するのが目的でない場合、つまり、置換尿素、置換ウレタン、置換チオウレタン、イソシアヌル酸エステルを最終的に好取率で得たい場合には、

水、アミン、アルコール、メルカプタン、重合触媒あるいはその目的に適つた成分を、反応混合物もしくは反応混合物から一應不要成分を分離した混合物あるいは粗製イソシアン酸エステルに加えて二次的な反応を充分行なわせたのち、目的とする製品に応じた分離、精製法を行ない各種の有用な製品を取得するためにも有利に適用される。このように、本発明の適用範囲は極めて広く、これまで合成が容易でなかつた各種の化合物の製造工程の中に本発明の方法を組み入れることができる。

本発明者らね、上記した本発明の方法に關し多数の実験を行ない、本発明の優秀性を明らかにしたのであるが、さらに本発明の技術的内容を解説するため、多数の実験例中より代表的な数例を抽出して次に実施例として示すことにする。したがつて、本発明の方法は単に以下に示された実施例のみに限定して解釈されるべきではなく、本発明の趣旨と精神とを逸脱せざる限り任意にその実施態様を変更して実施しうことは当然である。

## 実施例 1

ジメチルホルムアミド 906 g、ビリジン 79 g、フェノール 94 g、純度 99% のシアン酸カリウム 81 g、純度 98% のシアン酸ナトリウム 43 g を、100°C に加熱して溶解しながら臭化メチル 196 g をガス状にして 3 時間を通して吹き込んだ。この間に発生するガスを冷却、液化し、再蒸留したところイソシアンメチル (bp 40°C) 97 g (収率約 85%) をえた。

この反応において臭化メチルのかわりに塩化メチル、硫化メチルをそれぞれ用いて、同じように操作したところイソシアン酸メチルの収率はそれぞれ 82%、75% であった。

## 実施例 2

実施例 1 において、ジメチルホルムアミドのかわりに N-メチルピロリドンを用いて実施例 1 と同様に実施したところイソシアン酸メチルが約 90% の収率でえられた。この反応において、フェノールを添加しないで反応を行なったところ約 90% の収率でイソシアヌルトリメチルが得られた。

## 実施例 3

実施例 4 において、塩化-ロードデシルのかわりにヤシ油または鯨油から合成された塩化アルキル混合物を用いて同じように反応させたのち冷却して、反応混合物より無溶媒を蒸留し、その溶液に大量のベンジルアミンを加えてイソシアン酸エステルを相当する N-アルキル-N'-ベンジル炭酸エステルにする。この反応物を水中に投入し、冷却して析出する結晶を含む淡黄色の半固体状物を蒸留し、乾燥後 N-アルキル-N'-ベンジル炭酸の収量を求め、これからイソシアン酸アルキルの収率を計算したところ、この収率は原料たる塩化アルキルに対し 88 ~ 95% であることが認められた。

## 実施例 4

ジエチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド 366 g、シアヌル酸モノブチル 36 g、臭化 80% ブチル 137 g、純度 95% のシアン酸ナトリウム、臭化カルシウム 5 g の混合物を、攪拌しつつ 150°C で 30 分間反応させたのち無溶媒を蒸留し、溶液を蒸留したところ蒸出温度 115 ~ 120°C イソシアン酸 800-ブチル 84

## 実施例 5

テトラメチル炭素 160 g、トリアルリルイソシアヌレート 160 g、N-アミルアルコール 166 g、純度 90% のシアン酸ナトリウム 85 g、塩化カルシウム 2 g の混合物を、100 ~ 180°C に加熱して攪拌しながら、これに臭化アルリル 121 g を 2 時間を通して滴下し、この間に溜出する低沸点生成物を冷却捕集してこれを再蒸留したところイソシアン酸アルリル (bp. 82°C) 65 g をえた。

## 実施例 6

N-メチルパレロラクタム 82 g、N-メチルシアセチルイミド 95 g、テトラメチルヒドラジン 30 g、シアヌル酸 36 g、純度 90% のシアン酸リチウム 70 g、純度 90% のシアン酸鉛 10 g の混合物に塩化-ロードデシル 265 g を加え、はげしい攪拌下において 150°C で 2 時間反応させたのち冷却して不溶物を蒸留し、溶液を分留したところイソシアン酸-ロードデシル (bp. 116°C/3mmHg) 170 g をえた。

g をえた。

## 実施例 7

トリエチルアミン 100 g、ジメチルアニリン 70 g、テトラメチルエチレンシアミン 30 g、アルビネオール 166 g、コークロルフエノール 100 g、純度 99% のシアン酸カリウム 106 g、純度 100% のシアン酸鉛 10 g の混合物を、100 ~ 110°C に加熱して攪拌しつつ臭化アルリル 80 g を 2 時間を通して滴下し、この間に溜出する低沸点留分を集めて再留したところイソシアン酸アルリル (bp. 82°C) 70 g をえた。

## 実施例 8

N-メチルモルホリン 100 g、N-アセチルモルホリン 100 g、N,N-ジメチルベンゼンスルホンアミド 30 g、シアヌル酸 130 g、純度 85% のシアン酸ナトリウム 106 g を、100°C に加熱して攪拌しつつ臭化シクロヘキシル 145 g を 2 時間を通して滴下したのち、反応混合物を減圧にして低沸点留分を蒸留し、これを再留したところイソシアン酸シクロヘキシル (bp. 156°C/15mmHg) 170 g をえた。

γ-アセチルヒペリジン 30g、リタロール 30g、純度 96% のシアネートナトリウム 206g、灰化灰を示す有機ホロハロゲン化合物 1 セル、塩化バリウム 10g の混合灰状物を、耐酸容器中で 156°C で 4 時間ねり合せたのち所知して灰状物をアセトン中に投入し、析出する灰酸を濾別して母液を蒸留してアセトン、γ-アセチルヒペリジンおよびリタロールを回収し、残液中のイソシアネート基を分析し相當するポリイソシアネートの量を求めた結果はつぎの如くのとおりであつた。



原料有機ポリハロゲン化合物	生成物		収率%
	ポリイソシアネート		
ビス(2-クロロエチル)エーテル	ビス(2-イソシアナトエチル)エーテル		72
トリエチレングリコールのジクロリド	ビス(2-イソシアナトエトキシメチレン)		77
ビス(2-クロロエチル)ホルマール	ビス(2-イソシアナトエチル)ホルマール		83
ネオペンチルクロリド	ネオペンチルイソシアネート		64
ジクロロオクタデカン	ジイソシアナトオクタデカン		81
ビス(クロロメチル)フェノール	ビス(イソシアナトメチル)フェノール		59
1,3-ジクロロアセトン	1,3-ジイソシアナトアセトン		48
ビス(クロロメチル)ナフタリン	ビス(イソシアナトメチル)ナフタリン		92
1,4-ジクロロブタン-2	1,4-ジイソシアナトブタン-2		76
1,4-ジクロロブタン-2	1,4-ジイソシアナトブタン-2		71
デユリレンジクロリド	デユリレンジイソシアネート		98

## 実施例 13

ジエチルプロピルアミン20g、沃化メチレン17g、純度98%のシアン酸カルシウム15g、トリフェニルカービノール7gをガラス封管に入れ、140°Cの油浴中で振とうしつつ30分間加熱したのち冷却し、除電してメチレンポリイソシアネートの分析を行なったところ

N-メチルピロリドン250g、シアヌル酸50g、純度98%のシアン酸バリウム-シアン酸ストロンチウム等量混合物300g、1,4-シクロヘキサン155g、沃化カリウム1gの混合物を、撹拌しつつ130~140°Cに5時間保つたのち冷却し、反応混合物にローヘキサン500mlを加えて一夜放置を繰返し、重液を蒸留して125~135°C/14 mmHgの留分を集めたところ1,4-ジイソシアナトヘキサン139gを得た。

## 実施例 12

ジメチルホルムアミド20g、パラベン酸ジ- $\alpha$ -ブチル5g、沃化ローブチル14g、純度94%のシアン酸カリウム10g、ピナコール2g、 $\alpha$ -メチルベンゾヒドロール2gの混合物をガラス封管に入れ、70°Cで2時間保つたのち冷却し、密封して反応混合物をベンジルアミン中に投入し、ついで水中に投入したところ1- $\alpha$ -ブチル-3-ベンジル炭素の結晶が析出した。この結晶を濾別して水洗乾燥しその重量よりイソシアナト- $\alpha$ -ブチルの生成収率を求めたところ89%であった。

61%の収率であることが認められた。

## 実施例 14

シトラメチルアリパミド20g、ジメチルシアナミド10g、1-アミルアルコール10g、純度92%のシアン酸カドミウム10g、純度93%のシアン酸水素10g、三酸化オクタン(混合物)8gをガラス封管に入れ、100°Cで振とうしつつ20分間保つたのち冷却し、密封して反応混合物中のトリ(イソシアナト)オクタン(混合物)の収率をイソシアネート基の分析より求めたところ86%であった。

## 実施例 15

N,N-ジメチルカルバミン酸エチル20g、沃化エチル15g、1-ブチノール3g、三酸化マグネシウム0.5gおよび純度94%のシアン酸マグネシウム10gをガラス封管に入れ、80°Cで振とうしつつ1時間保つたのち冷却し、密封して反応混合物を分析したところイソシアナト- $\alpha$ -ブチルの収率は80%であった。

## 実施例 16

## 実施例 18

N-メチルジシクロヘキシルアミン15g、 $\beta$ -メナチン-4-オール3g、臭化アルリル12g、純度98%のシアン酸バリウム12gをガラス封管中に入れ、80°Cで15時間保つたのち冷却し、蒸留して臭化アリルと同じょうにして1-アルリル-3-ベンジル炭素となしてイソシアン酸アルリルの収率を求めたところ、94%であった。

## 実施例 17

ピリジン15g、 $\alpha$ -ピコリン3g、 $\alpha$ -クレゾール5g、臭化アルリル12g、純度98%のシアン酸ナトリウム7gをガラス封管に入れ、140°Cで40分間加熱させたのち冷却し、同じょうにしてイソシアン酸アルリルの収率を求めたところ、91%であった。

## 実施例 20

ジメチルホルムアミド250g、1-アミルアルコール200g、純度84%のシアン酸ナトリウム80g、三酸化バリウム3gの混合物を140°Cに保ちながら、この

混合物の中にガス化した塩化アルリル76%を1時間  
を要して吹き込み、一方未反応の塩化アルリルとイソ  
シアン酸アルリルの混合物をガスとして捕集し冷却し  
て液化させた。この液化物中には少量のイソシアン酸  
アルリルが含まれており、化学分析によつてイソシア  
ン酸トリアルリルの収率を求めたところ87%であつ  
た。

以 上

特許出願人

財団法人 生産開発科学研究所

4. 添付書類の目録

(1) 願 書 副 本 1 冊

(2) 特許審査請求書 1 冊

(3) 明 細 書 1 冊

5. 前記以外の発明者

特許庁 特許部 特許第 219 号 特許第 219 号 特許第 219 号  
東京都上京区中立売通り第 4 丁目 47 番地

特許第 219 号 特許第 219 号 特許第 219 号

谷 本 文 男